

**NEW MODIFIED POLYSILOXANE COMPOUND AND RADIATION-CURABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME****Publication number:** JP5132557 (A)**Publication date:** 1993-05-28**Inventor(s):** ISHIKAWA ATSUSHI**Applicant(s):** KAO CORP**Classification:**

**- international:** C08F2/54; C08F290/00; C08F299/08; C08G77/38; C08G77/46; C08K5/10; C08K5/17; C08L83/04; C08L83/10; G11B7/24; G11B7/254; G11B7/257; C08F2/46; C08F290/00; C08F299/00; C08G77/00; C08K5/00; C08L83/00; G11B7/24; (IPC1-7): C08F2/54; C08F299/08; C08G77/38; C08G77/46; C08K5/10; C08K5/17; C08L83/10; G11B7/24

**- European:****Application number:** JP19910294566 19911111**Priority number(s):** JP19910294566 19911111**Abstract of JP 5132557 (A)**

**PURPOSE:** To prepare the subject compsn. capable of forming a film which retains excellent clarity, water repellency, and hardness for a long time and is useful for forming a hard coating film of an optical disc by incorporating a specific modified polysiloxane compd. into the compsn.

**CONSTITUTION:** A modified polysiloxane compd. of the formula [wherein R1 and R2 are each H or CH3;  $0 \leq x \leq 200$ ;  $4 \leq y \leq 30$ ;  $1 \leq z \leq 40$ ;  $(y+z)/x \geq 0.25$ ; and  $5 \leq j \leq 20$ ] is incorporated into a compsn. The compd. is useful as a modifier or surface protective agent for a molded plastic article and is esp. suitable as an additive for an ultraviolet-curable resin for forming a hard coating film of an optical disc. An ultraviolet-curable compsn. [mainly comprising a monomer having at least three (meth)acryloyl groups] contg. the compd. forms a coating film retaining excellent clarity, water repellency, and hardness for a long time.

---

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-132557

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|----------|-----|--------|
| C 0 8 G 77/38            | NUL  | 8319-4 J |     |        |
| C 0 8 F 2/54             | MDV  | 7442-4 J |     |        |
| 299/08                   | MRY  | 7442-4 J |     |        |
| C 0 8 G 77/46            | NUF  | 8319-4 J |     |        |
| C 0 8 K 5/10             |      |          |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数8(全14頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-294566

(22)出願日 平成3年(1991)11月11日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 石川 篤

栃木県芳賀郡市貝町大字赤羽2606番地 花

王株式会社内

(74)代理人 弁理士 笹島 富二雄

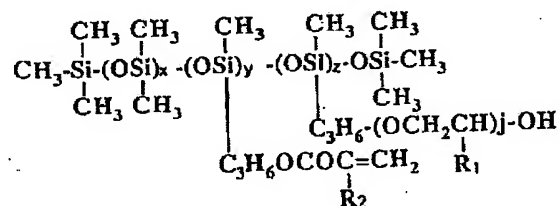
(54)【発明の名称】 新規な変性ポリシロキサン化合物及びこれを含有する放射線硬化性組成物

(57)【要約】

【目的】 光ディスクのハードコーティング膜を作製した場合に、この膜に、高硬度で、透明で、撥水性及び潤滑性を付与することのできる添加剤となる化合物及び放射線硬化性組成物を提供する。

\* 【構成】 下記の一般式で示される(メタ)アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物を、(メタ)アクリロイル基を3つ以上有するモノマーを含んでなる主材料に添加する。

\* 【化1】



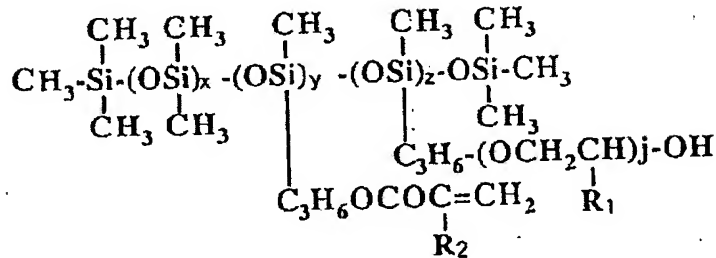
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はHまたはメチル基であり、0 ≤ x ≤ 200、4 ≤ y ≤ 30、1 ≤ z ≤ 40、(y+z)/x ≥ 0、25、5 ≤ j ≤ 20である。)

【特許請求の範囲】

\* ロキサン化合物。

【請求項1】 下記の一般式で示される新規な変性ポリシ\*

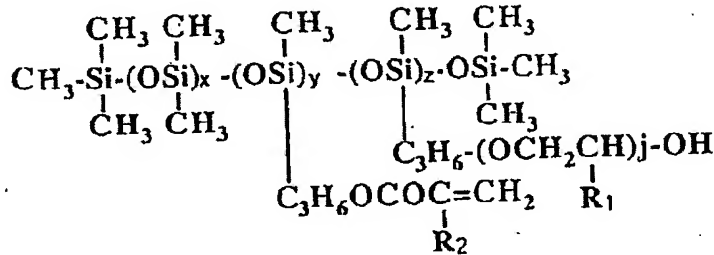
【化1】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はHまたはメチル基であり、 $0 \leq x \leq 200$ 、 $4 \leq y \leq 30$ 、 $1 \leq z \leq 40$ 、 $1 \leq j \leq 50$ である。)

※ 【請求項2】 下記の一般式で示される新規な変性ポリシロキサン化合物を含有する放射線硬化性組成物。

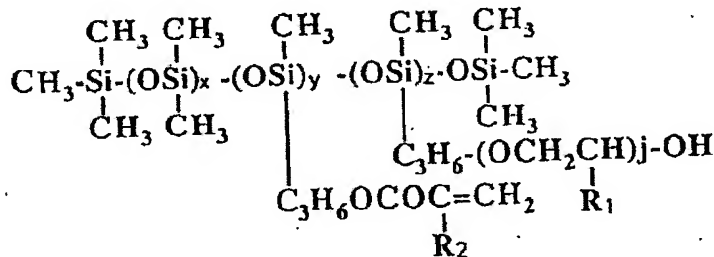
※ 【化2】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はHまたはメチル基であり、 $0 \leq x \leq 200$ 、 $4 \leq y \leq 30$ 、 $1 \leq z \leq 40$ 、 $(y+z)/x \geq 0.25$ 、 $5 \leq j \leq 20$ である。)

★を3つ以上有するモノマーと、下記の一般式で示される新規な変性ポリシロキサン化合物とを含有する放射線硬化性組成物。

【請求項3】 アクリロイル基あるいはメタクリロイル基★30 【化3】



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はHまたはメチル基であり、 $0 \leq x \leq 200$ 、 $4 \leq y \leq 30$ 、 $1 \leq z \leq 40$ 、 $(y+z)/x \geq 0.25$ 、 $5 \leq j \leq 20$ である。)

【請求項4】 前記アクリロイル基あるいはメタクリロイル基を3つ以上有するモノマーが、トリメチロールプロパントリアクリレート、そのアルキレンオキシド変性アクリレート化合物、トリメチロールプロパントリメタクリレート、そのアルキレンオキシド変性メタクリレート化合物、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペン

タエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘプタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘプタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートのうち少なくとも1つよりなることを特徴とする請求項3記載の放射線硬化性組成物。

50 【請求項5】 請求項2又は請求項3記載の放射線硬化性

組成物に、紫外線硬化用の光重合開始剤を含有させてなることを特徴とする放射線硬化性組成物。

【請求項6】請求項2又は請求項3記載の放射線硬化性組成物が、無溶剤系であり、硬化後の膜質が透明であり、鉛筆硬度2H以上であることを特徴とする放射線硬化性組成物。

【請求項7】請求項2又は請求項3記載の放射線硬化性組成物に、帯電防止用の反応性界面活性剤を含有させてなることを特徴とする放射線硬化性組成物。

【請求項8】請求項2又は請求項3記載の放射線硬化性組成物を、光ディスクのハードコーティング膜材料に使用することを特徴とする放射線硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明の変性ポリシロキサン化合物は、プラスチック成形物の改質やプラスチック成形物の表面保護材に利用でき、特に、光ディスクのハードコーティング膜に使用される紫外線硬化性樹脂等への添加剤として好適に使用できる。以下、光ディスクのハードコーティング膜に適用した場合を例に挙げて、本発明を説明する。

【0002】

【従来の技術】例えば、光ディスクの保護膜（ハードコーティング膜）に使用される放射線硬化性、特に紫外線硬化性組成物は、一般に、高硬度を付与するために、主材料として、高架橋密度を与えるトリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリノテトラアクリレート等の多官能モノマーを使用し、これに各種添加剤を添加してなる。

【0003】各種添加剤としては、可撓性や密着性等を得るための、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、ウレタンアクリレート等のプレポリマー、また、塗膜形成の際の粘度調整のための反応性希釈剤として、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート等のモノアクリレート、あるいは1,6-ヘキサンジオールジアクリレート及びトリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート等のジアクリレート、更に、光重合開始剤や重合促進剤等が挙げられる。

【0004】この組成物は、プラスチック等の基板に、ロールコート、グラビアコート、スピンコート等の塗布方法により、数ミクロンの厚さで塗布され、紫外線や電子線等の放射線を照射して硬化される。尚、電子線で硬化させる場合には、光重合開始剤を添加する必要はないことは言うまでもない。

【0005】また、上記の組成物は、無溶剤の組成物を例示したが、トルエンやアルコール等の溶剤で希釈し、塗布後乾燥工程を経て放射線硬化する場合もあり得る。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このようにして作製された光ディスクのハードコーティング膜は、硬度が高いため、非常に傷付き難いという利点はあるものの、以下に示すような問題点があった。即ち、ハードコーティング膜をなす組成物中に、エステル基や水酸基等の水分を引き付け易い官能基が多く含まれているため、撥水性が不十分で、特に、高湿度環境下では、ハードコーティング膜の表面に水が吸着され、もって、ゴミや埃が付着し易くなるので、光ディスクが汚れ易くなる。

【0007】また、このハードコーティング膜は、比較的低湿度環境下では、大きな電気抵抗を有するので、摩擦や接触により容易に帯電し、もって、ゴミや埃を吸引して、光ディスクの外観を損ねる。さらに、この静電気のために、各種性能を劣化させる。そこで、これを補うため、ハードコーティング膜用の組成物中に、各種帯電防止剤を添加したり、多量の反応性の界面活性剤を帯電防止用に混合して共重合により固定化したりして、帯電防止性能を付与しようとする試みもなされている。

【0008】しかし、帯電防止剤を添加して、ブリードアウトを利用する方法にあっては、組成物が高架橋密度であるために、ハードコーティング膜のガラス転移点が高く、十分な帯電防止効果を得ることができず、また、膜表面に帯電防止剤がブリードアウトしていても、固定化されていないので、長期間に亘って、その効果を維持することは困難であるし、また、帯電防止剤を添加する方法、共重合により固定化する方法の何れにおいても、帯電防止効果は得られたとしても、界面活性剤によりコーティング膜表面に水分を吸着して帯電を防止するものであるため、その吸着された水分により、ハードコーティング膜表面において、ゴミや埃の濃度が高くなり、汚れ易くなるという不都合が生じてしまう。

【0009】ところで、撥水性を付与するためには、一般に、コーティング材料にポリジメチルシロキサンやフッ素系の材料を添加混合し硬化する方法が考えられるが、市販のポリジメチルシロキサンやフッ素系の材料を、光ディスクのハードコーティング膜用組成物の主材料である（メタ）アクリル系の材料に添加混合した場合、ほとんどのケースにおいて相溶性がなく、相分離してしまい、均一に塗布することができず、その結果、硬化後のコーティング膜が不透明になり、致命的となる。

【0010】また、ポリジメチルシロキサンやフッ素系材料を添加しないで、ハードコーティング膜表面に塗布する等の方法もあるが、高硬度を維持し、更に長期間に亘って撥水性を保持するには、表面塗布方法は、密着性等の点で不利である。また、撥水性を付与するために使用される化合物として、従来より、（メタ）アクリロイル変性ポリジメチルシロキサンが存在するが、そのほとんどが鎖状ポリジメチルシロキサン骨格の片末端あるいは両末端に（メタ）アクリロイル基を伴った構造なので、一般には、ラジカル重合性モノマーとの共重合用や

基材活性基へのグラフト重合用に用いられる。

【0011】また、光硬化反応を伴った例としては、長い鎖状のジメチルシロキサンユニットの片末端あるいは両末端に前記と同様に（メタ）アクリロイル基を有するアクリロイル濃度の低い化合物を、粘着テープ等の剥離用原料の一部として使用する例が挙げられる。一方、側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する化合物も見受けられるが、構造の規定が曖昧で、特に、（メタ）アクリロイル基を3つ以上有するモノマーとの相溶性が悪く、塗布硬化後の特性は、撥水性を有するものの不透明となり、例えば、光ディスクのハードコーティング膜としては使用に耐えない。

【0012】また、ポリオキシアルキレン変性したポリジメチルシロキサン化合物も存在するが、帯電防止性や柔軟性付与の目的で使用される場合が多く、組成構造によっては、アクリル系主材料との相溶性は良いが、反応性基を有していないため、主材料中に、固定化されないで、長期間に亘る効果の持続は期待できない。また、\*

\* 上記変性ポリジメチルシロキサン化合物を、更に、反応性のエポキシ基やアミノ基で変性して、主材料に固定化できるようにしたものが市販されているが、アクリル系材料（例えば、アクリル酸エステル）に添加して放射線で共重合できるようなポリオキシアルキレン変性ポリジメチルシロキサン化合物はまだ見られない。

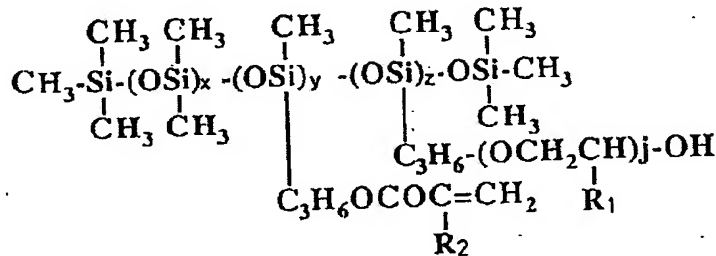
【0013】本発明は、このような従来の問題点に鑑み、高硬度を維持しつつ、高い撥水性を有して、ゴミを付着し難いハードコーティング膜材料等への添加剤として有用な新規な変性ポリシロキサン化合物、及びこれを含有する、同様なハードコーティング膜材料等に有用な放射線硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明では、下記の一般式で示される新規な変性ポリシロキサン化合物を提案する。

【0015】

【化4】

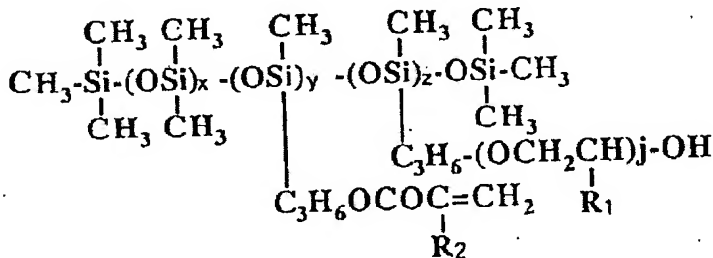


【0016】（式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はHまたはメチル基であり、 $0 \leq x \leq 200$ 、 $4 \leq y \leq 30$ 、 $1 \leq z \leq 40$ 、 $1 \leq j \leq 50$ である。）また、上記の目的を達成するために、本発明では、下記に示す組成物を提案する。すなわち、下※

30※ 記の一般式で示される新規な変性ポリシロキサン化合物を含有する放射線硬化性組成物とする。

【0017】

【化5】



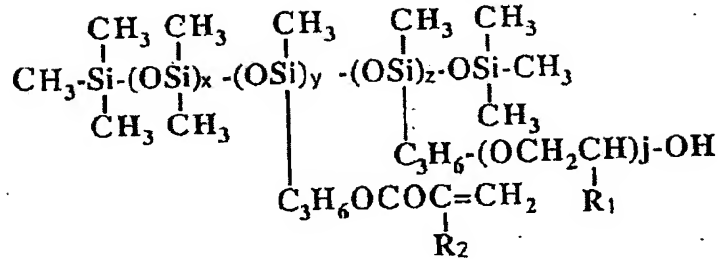
【0018】（式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  はHまたはメチル基であり、 $0 \leq x \leq 200$ 、 $4 \leq y \leq 30$ 、 $1 \leq z \leq 40$ 、 $(y+z)/x \geq 0.25$ 、 $5 \leq j \leq 20$ である。）本発明にかかる新規な変性ポリシロキサン化合物を添加することにより、プラスチックの改質を行うことができ、放射線硬化性樹脂あるいはこれを含有する放射線硬化性組成物に添加して、共重合体とすることにより、この化合物を固定

化して効果を持続させることができる。

【0019】さらには、アクリロイル基あるいはメタクリロイル基を3つ以上有するモノマーを含んでなる材料に、下記の一般式で示されるアクリロイルあるいはメタクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物を例えば 0.1～5重量部含有させる構成とする。

【0020】

\* \* 【化6】



【0021】（式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ はHまたはメチル基であり、 $0 \leq x \leq 200$ 、 $4 \leq y \leq 30$ 、 $1 \leq z \leq 40$ 、 $(y+z)/x \geq 0.25$ 、 $5 \leq j \leq 20$ である。）ここで、前記アクリロイル基あるいはメタクリロイル基を3つ以上有するモノマーが、トリメチロールプロパントリアクリレート、そのアルキレンオキシド変性アクリレート化合物（例えば、トリメチロールプロパンの3モルエチレオキシド付加物のトリアクリレートやトリメチロールプロパンの3モルプロピレンオキシド付加物のトリアクリレート等）、トリメチロールプロパントリメタクリレート、そのアルキレンオキシド変性メタクリレート化合物（例えば、トリメチロールプロパンの3モルエチレオキシド付加物のトリメタクリレートやトリメチロールプロパンの3モルプロピレンオキシド付加物のトリメタクリレート等）、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘプタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘプタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレートのうち少なくとも1つよりなるとよい。

【0022】つまり、例えば、2官能よりも、3官能を用いて網目構造とすることにより、より硬度を高めることができる。また、前記放射線硬化性組成物に、紫外線硬化用の光重合開始剤を例えば3～15重量部含有させるとよい。また、前記放射線硬化性組成物は、無溶剤系であり、硬化後の膜質が透明であり、鉛筆硬度2H以上であるといふ。

【0023】また、前記放射線硬化性組成物に、帯電防止用の反応性界面活性剤を例えば0.3～15重量部含有させるとよい。更に、前記放射線硬化性組成物を、光ディスクのハードコーティング膜材料に使用する場合、 $2 \leq x \leq 200$ が好ましい。本発明にかかる新規な変性ポリシロキサン化合物は、光ディスクのハードコーティング膜材料用の放射線硬化性樹脂等への添加剤として好適である。

【0024】この場合、使用する（メタ）アクリル系ベ

ース材料は、高硬度の膜形成という観点から、重合可能な官能基を3つ以上有する（メタ）アクリル酸エステルモノマーであることが必須条件で、その種類によって、本発明にかかる（メタ）アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物の溶解性は多少異なるものの、 $(y+z)/x$ が0.25以上で、且つjが5以上では、アクリル系ベース材料に対する相溶性が良好となり、 $(y+z)/x$ が0.25未満では、jの値にもよるが、乳化または相分離し易くなる。

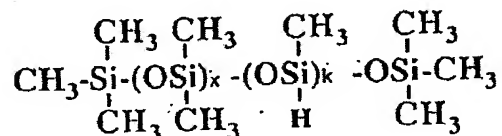
【0025】また、jが20超過では、（メタ）アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物を（メタ）アクリル系主材料に添加し、放射線硬化した場合、長いポリオキシアルキレン鎖のために、膜の硬度が減少する。一方、ポリオキシアルキレン変性しない場合（即ち、 $j=0$ ）、高架橋密度を与える（メタ）アクリル系ベース材料の選択の幅が狭まると共に、相溶性の点でも本発明化合物よりも劣る。

【0026】また、yが4未満では、繰返し数 $(x+y+z)$ にもよるが、架橋密度が低くなるので望ましくない。更に、yが30超過では、（メタ）アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物の作製中に、ゲル化が非常に起こり易くなるので、生産性の面で不利であると共に、繰返し数 $(x+y+z)$ にもよるが、メチルシロキサン成分の相対量が減少するので、撥水性が劣化する傾向が見られる。

【0027】本発明にかかる化合物は、下記の一般式で示されるポリジメチルシロキサン化合物の側鎖メチルの一部をハイドロジェン変性した化合物から得ることができる。

【0028】

【化7】



【0029】式中のxやk（ $=y+z$ ）を適宜選択する

ことで、上記の種々の条件に適合した種々の鎖長及び種々のヒドロシリル基変性度を有する変性ポリシロキサン化合物を得ることができる。また、反応原料の仕込み段階で、アリルアクリレート（またはアリルメタクリレート）に対するポリオキシアルキレングリコールモノアリルエーテルの量を設定することで、任意の変性組成のポリシロキサンを合成できる。

【0030】即ち、化7の式に示される化合物のヒドロシリル基に対し、ある設定量のポリオキシアルキレングリコールモノアリルエーテルを混合し、トルエンとテトラヒドロフランの混合溶媒等で均一系にする。酢酸カリウムと白金触媒を添加し、40から60℃でアリル基をヒドロシリル基へ付加反応させる。

【0031】酢酸カリウムを添加したのは、ポリオキシアルキレングリコールモノアリルエーテルの片末端の水酸基とヒドロシリル基との反応を抑制するためである。十分に反応を進めた後、アリルアクリレート（またはアリルメタクリレート）を添加混合し、更に、ヒドロシリル基へのアリル基の付加反応を進める。尚、混合したポリオキシアルキレングリコールモノアリルエーテルとアリルアクリレート（またはアリルメタクリレート）のアリル基の合計は、ヒドロシリル基に対して約1.2当量が望ましい。

【0032】得られた化合物溶液中の白金触媒を、活性炭にて吸着除去し、トルエンやテトラヒドロフラン溶媒及び過剰のアリルアクリレートまたはアリルメタクリレートを30℃以下で減圧除去する。30℃を超えると、ヒドロシリル基の変性量やポリシロキサン鎖長にもよるが、トルエンやテトラヒドロフラン溶媒除去中、前記（メタ）アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物が高濃度となり、ゲル化し易く、前記化合物の精製が困難となる。

【0033】また、メチルヒドロキノン等の重合禁止剤を少量添加し、アクリロイル基やメタクリロイル基の重合を防止したほうが望ましい。本発明にかかる放射線硬化性組成物の主材料である（メタ）アクリロイル基を3つ以上有するモノマーについて説明する。1分子中に（メタ）アクリロイル基を多数含有する材料としては、ポリオールポリアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等が市販されているが、光ディスクのハードコーティング膜用材料として使用する場合、硬化物の硬度が重要な選択因子となり、高硬度を達成するために、高架橋密度が必要で、一般にアクリロイル当量が小さい材料ほど高硬度の膜質が得られる。

【0034】このような硬度達成のための必須材料としては、多官能で低分子量のポリオールの（メタ）アクリレート材料が望ましく、具体的には、前述したように、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、そのアルキレンオキシド変性（メタ）アクリレート化合物（例えば、トリメチロールプロパンの3モルエチレオキ

シド付加物のトリ（メタ）アクリレートやトリメチロールプロパンの3モルプロピレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート等）、ペンタエリスリトールトリ（テトラ）（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘプタ（ヘキサ）（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらの材料から1つ以上を選択して使用するとよい。

【0035】また、高硬度の膜質を維持できる範囲内であれば、これらの材料に他の（メタ）アクリレート化合物を1種または数種混合してもよい。例えば、上記ウレタンアクリレートやエポキシアクリレート等は、粘度が高く無溶剤系で使用するのに困難であるばかりでなく、多官能であるにもかかわらず、その（メタ）アクリロイル当量が大きくて単独ではそれほど硬い膜質とはならないが、密着性や可撓性を付与する目的で少量混合してもよい。

【0036】また、上記選択した低分子量のポリオールの（メタ）アクリレート材料単独またはその混合物に、機能性を付与するために、別の（メタ）アクリレート材料を添加した混合物においては、高粘度となる場合が多々あり、この場合は、塗布性能を上げるために粘度を下げる目的で、高硬度の膜質を維持できる範囲内で、1, 6-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等の2官能（メタ）アクリレートやメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の1官能アクリレートを少量混合しても良い。

【0037】光重合開始剤としては、通常市販されている各種の開始剤及び増感剤を使用することができる。例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等、また、これらとアミン類等の増感剤とを併用したものが挙げられる。

【0038】反応性界面活性剤としては、分子内にアクリロイル基またはメタクリロイル基を有するノニオン、

10

20

30

40

50

カチオン、アニオン系またはベタイン型の界面活性剤を使用することができるが、帯電防止性という面からは、カチオン系の界面活性剤が望ましく、例えば、2-メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルステアシルアンモニウムクロリド等を挙げることができるが、その際、主材料の(メタ)アクリレート系材料配合物との相溶性に注意を払う必要がある。

【0039】というのは、通常、単に、反応性のカチオン系界面活性剤を(メタ)アクリレート系材料配合物に混合しただけではあまり相溶性がなく、クリアコートには不向きであるからである。しかし、(メタ)アクリレート系材料組成物の選択や配合方法の最適化により、この問題は解決し得る。つまり、2-ヒドロキシエチルアクリレート等の親水性アクリレート材料に反応性のカチオン系界面活性剤を混合溶解させた後、これをペンタエリスリトールトリアクリレート等の残存ヒドロキシル基を有する、より親水性の強い3官能以上のアクリレート材料に混合すると、反応性のカチオン系界面活性剤を含んだアクリレート系材料配合物を得ることができる。

【0040】尚、この場合においても、反応性のカチオン系界面活性剤や2-ヒドロキシエチルアクリレート等の添加により硬度が低下するので、硬度をあるレベル

(鉛筆硬度2H)以上に維持したアクリレート系材料組成物の配合としなければならない。このような組成のアクリレート材料配合物は、放射線(特に紫外線)硬化性を有し、硬化後の膜質は透明で、高硬度(鉛筆硬度2H以上)で、撥水性の性状があり、更に、反応性のカチオン系界面活性剤を混合した場合は、帯電防止性をも備えているため、プラスチック等へのハードコーティング材料として有用である。

【0041】また、ポリシロキサン化合物や反応性のカチオン系界面活性剤を構造や配合方法の面で最適化することで、相溶性を改善でき、無溶剤系とすることが可能になり、溶媒処理や安全面において非常に優位であり、更に、加熱による溶剤除去が不要となるので、工程が簡略化でき、この点においても非常に優位である。また、本発明にかかる放射線硬化性組成物により光ディスクのハードコーティング膜を形成した場合、この膜は、撥水性に優れているので高湿度条件下での膜表面の水分過多吸着が少なくなり、そのため、ベトツキによるゴミや埃の付着が減少して、ビットエラーレートが小さくなる。

【0042】また、反応性のカチオン系界面活性剤をも含んだ場合は、通常環境における表面抵抗が減少するため、帯電によるゴミや埃の吸着が減少し、この点においてもビットエラーレートが小さくなる。また、高硬度(例えば、鉛筆硬度が2H以上)で透明であるばかりか、ジメチルポリシロキサンユニットによる潤滑性も備

えているため、ハードコーティング膜を擦っても、傷つきが防止でき、傷発生によるビットエラーが起こり難いという極めて優れた特性を有するようになる。

【0043】更に、紫外線重合性であり、無溶剤であるため成膜工程が簡潔となる。

【0044】

【実施例】以下に、本発明にかかる実施例を説明する。  
化合物1の合成例

化7の一般式で示されるハイドロジェン変性ポリシロキサン化合物として、平均で $x=12$ 、 $k=12$ の組成であるXF40-A2346(東芝シリコン株式会社製)を使用する。これを10重量部、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル(平均して、アリルアルコールへのエチレンオキシド10モル付加物( $j=10$ ))で、これをEO10と記す。また、これはZに関連) 20.26重量部、トルエン20重量部、テトラヒドロフランTHF30重量部、メチルヒドロキシノン 0.018重量部をコルベン中窒素雰囲気下で混合撹拌する。

【0045】その後、酢酸カリウムの10%エタノール溶液 0.025重量部、更に反応触媒としてヘキサクロロ白金(I V)酸六水和物の10%イソプロピルアルコール溶液を 0.028重量部添加し、60℃まで昇温する。赤外吸収スペクトルによりヒドロシリル基( $2155\text{cm}^{-1}$ 付近)の未反応残量の減少経過をモニタリングしながら、10時間で反応を終了させた。

【0046】得られた反応溶液をCDC1<sub>3</sub>、溶媒にて、核磁気共鳴スペクトル( $^1\text{H-NMR}$ )を測定すると、0.6PPM付近に $\text{Si-CH}_3$ に起因するピークが存在したので、ヒドロシリル基へのアリル基の付加反応が起こっていることが分かった。その後、この反応溶液を55℃に降温し、アリルメタクリレートAMA(yに関連) 5.13重量部を添加混合する。

【0047】赤外吸収スペクトルによりヒドロシリル基のピークが消失する7時間で反応を終了させた。常温まで冷却後、活性炭を添加し、約1時間撹拌し、トルエン30重量部で希釈後、0.8ミクロンのポリ四フッ化エチレン製メンブランフィルターにて吸引ろ過した。

【0048】得られた化合物溶液中のトルエンとテトラヒドロフラン溶媒及び未反応アリルメタクリレートを真空ポンプにて減圧除去する。この場合、トルエンとテトラヒドロフラン溶媒除去に伴って、メタクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物が高濃度となるため、前記溶媒を30℃超過に加熱しながら減圧すると、非常にゲル化が起こり易いので、注意する必要がある。

【0049】得られたメタクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物の $^1\text{H-NMR}$ を図1に、また、赤外吸収スペクトル(IR)を図2に示す。また、比較のために、原料であるハイドロジェン変性ポリシロキサン化合物(XF40-A2346)の $^1\text{H-N}$



MRスペクトル図を図3に、IRスペクトルを図4に示す。

【0050】反応前後での<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(図1、3)を比較すると、反応後を示す図1では、Si-Hに起因する4.7PPM付近のピーク(図3参照)が消え、0.6PPM(Si-CH<sub>2</sub>-)、1.65PPM(Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)、3.4PPM(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)、3.6PPM(-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)、3.7PPM(Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、4.1PPM(Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OCO-)、1.9PPM(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COO-)、5.6及び6.1PPM(CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COO-)のピークが現れ、これらからヒドロシリル基へのポリエチレングリコールモノアリルエーテルとアリルメタクリレートとの付加反応が進行しているのが明らかである(尚、括弧内に電子環境の相違する2種のHが記載されている場合は当該化学シフトを示すHにアンダーラインを付して区別してある。)

【0051】また、反応前後でのIRスペクトル(図2、図4)を比較すると、Si-Hに起因する2155cm<sup>-1</sup>のピークが消え、2960cm<sup>-1</sup>付近のメチル基やメチレン基のピーク、1720cm<sup>-1</sup>付近のエステル結合、1640cm<sup>-1</sup>付近のメタクリル基のC=Cに由来するピークが発生していることから同様のことが分かる。

化合物2~13の合成例

図5(実施例)及び図6(比較例)に示すように(図5に化合物1についても併記)、化7の一般式で示されるハイドロジェン変性ポリシロキサン化合物(原料ポリシロキサン)のx、kの値を変えて、ポリシロキサンの繰り返し数やヒドロシリル基の変性量を変化させ、更に、アリル(メタ)アクリレート(yに関連)とポリオキシアルキレングリコールモノアリルエーテル(zに関連)の原料仕込み量、また、ポリオキシアルキレングリコールモノアリルエーテルの繰り返し数(jに関連)やアルキレンの種類(アクリロイル基あるいはメタクリロイル基、及びオキシエチレンエーテル鎖あるいはオキシプロピレンエーテル鎖)を変化させて(メタ)アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物2~13を調整した。

【0052】ここで、図中、AAはアリルアクリレートを、EO2はジエチレングリコールモノアリルエーテル(j=2)を、EO5はポリエチレングリコールモノアリルエーテル(j=5)を、EO15はポリエチレングリコールモノアリルエーテル(j=15)を、EO25はポリエチレングリコールモノアリルエーテル(j=25)を、PO10はポリプロピレングリコールモノアリルエーテル(j=10)を表している。

【0053】実験的合成手法や精製方法は、触媒量や希釈溶剤量が若干異なるものの、前記化合物1と同様であ

る。尚、各原料ポリシロキサンにおいて、ヒドロシリル基の量が異なるため、混合するアリル(メタ)アクリレートとポリオキシアルキレングリコールモノアリルエーテルのアリル基の総量は、ヒドロシリル基1当量に対して、1.2当量となるようにした。

【0054】また、化合物1と同様に、各原料ポリシロキサン化合物と合成した各変性ポリシロキサン化合物について、<sup>1</sup>H-NMRスペクトル及びIRスペクトルにより、ヒドロシリル基へのアリル基の付加反応が起きていることを確認した。ここで、化合物9、10はアリルメタクリレートとポリオキシアルキレングリコールモノアリルエーテルの原料仕込み量を変えて、化合物9はz=0、j=0、化合物10はy=2とした。化合物11、12は、ポリオキシアルキレングリコールモノアリルエーテルの繰り返し数を変えて、化合物11はj=2、化合物12はj=25とした。化合物13は、繰り返し数やヒドロシリル基の変性量を変化させて、(y+z)/x=0.13とした。換言すると、化合物9、10は本発明の請求項1の条件を満たしておらず、また化合物11~13は、請求項2の条件を満たしていない例として挙げている。

【0055】次に、化合物1~13にて合成した(メタ)アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物をベース材料であるポリ(メタ)アクリレート材料に添加した場合の諸性状について説明する。図7に、相溶性について調べた結果を示す。即ち、化合物1~13で得られた(メタ)アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物を、ハードコーティング膜材料の主材料となるトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、プロピレンオキシド3モル付加トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA-PO)、エチレンオキシド3モル付加トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA-EO)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETTA)及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPETHA)に、各1%添加して、状態を観察した。

【0056】尚、図中、透明に溶解した場合を○で、半透明に乳化した場合を△で、相分離した場合を×で示した。この結果から、オキシアルキレン鎖長jが5以上で、且つ、(y+z)/xの比が0.25以上(化合物1~8、10、12)では5種類の多官能アクリレート全てに対して相溶性が良好になることが分かる。

【0057】相溶性が完全でないと、硬化後、透明なハードコーティング膜が得られないので、光ディスクのハードコーティング膜として使用するには、不適当である。化合物9では、ポリオキシアルキレン変性されておらず(z=0、j=0)、化合物11では、オキシアルキレン鎖長jが2と短く、また、化合物13では、(y+z)/xの比が0.13と小さく、変性の程度が少ないことが相溶性劣化の要因となっている。

【0058】図8に、相溶性が良好な系について、撥水性について調べた結果を示す。即ち、上記と同じ5種の主材料(TMP TA、TMP TA-PO、TMP TA-EO、PET TA及びDPETHA) 99重量部のそれぞれに対し、化合物1~8, 10, 12で得られた(メタ)アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン1重量部、更に、光重合開始剤としてイルガキュア500(チバガイギー株式会社製)(ベンゾフェノンと1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンの同量混合物) 5重量部を添加混合し、これをポリカーボネート板上に10 $\mu$ m程度の厚さで均一塗布し、紫外線によって硬化させ、ハードコーティング膜を形成し、この膜上に、20℃、湿度70%RHの環境下で、水を5マイクロリットル滴下し、その水滴の接触角を測定することにより、撥水性を評価した。

【0059】尚、比較のために、(メタ)アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンを無添加のハードコーティング膜についても同様にして調べた。また、図中、数字は接触角を示し、単位は(°)である。この結果から、(メタ)アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサンを、少量添加するだけで、接触角が大きくなり、撥水性が向上することが分かる。

【0060】また、化合物10では、メタクリロイル変性量が少なく(y=2)、その分、ポリエチレングリコールの割合が増えるため(z=10)、より親水性となって接触角値がそれほど大きくならなかった。一方、化合物12においても、ポリエチレングリコール鎖長jが平均して25と非常に親水性に富んでおり、化合物全体に占めるポリエチレングリコール成分の割合が高くなるため、接触角値はそれほど大きくはなかった。

【0061】また、化合物1~8, 10, 12の添加量が1%のときは、硬度の点では各種主材料単体(イルガキュア500含有)に比べそれ程影響はなかったが、5%のときは、化合物10, 12は、ハードコーティング膜がかなり柔らかくなった。これは、ハードコーティング膜の架橋密度が化合物10, 12の添加で低くなったのが原因である。

【0062】図9に、2種の主材料(TMP TA、PET TA)のそれぞれに化合物2を添加した系について、撥水性(接触角)と硬度(鉛筆硬度)に対する濃度(添加量)依存性を調べた結果を示す。尚、20℃、湿度70%RHの環境下で、水を5マイクロリットル滴下し、その水滴の接触角を測定し、撥水性の評価とした。光重合開始剤としてイルガキュア500(チバガイギー社製) 5重量部を混合し、ポリカーボネート板上に10 $\mu$ m程度に均一塗布し、紫外線によって硬化させて、ハードコーティング膜を形成した。

【0063】これによると、0.1重量部以上の添加でかなり撥水性の効果があることが分かる。また、8重量部

程度の添加では、鉛筆硬度が2H未満となる場合があり、(メタ)アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物の添加量は0.1~5重量部が望ましいといえる。図10に、市販品に化合物2を添加した場合の帯電防止性等に対する化合物2の濃度依存性について調べた結果を示す。

【0064】つまり、反応性のカチオン系界面活性剤を含有し、且つ(メタ)アクリロイル基を3つ以上有するモノマー含有の紫外線硬化性組成物は、ハードコーティング材料として他社からのサンプル入手が可能であり、例えば、日本化薬株式会社のRC-003、RC-005等が挙げられる。これらの材料はペンタエリスリトールリアクリレートをベースに、他の3官能以上のアクリレート、2官能のアクリロイル反応性希釈剤、帯電防止用の反応性カチオン、反応性カチオンを溶解するための親水性のアクリロイル反応性モノマー、及び光重合開始剤から構成されている。

【0065】前記反応性のカチオン系界面活性剤含有紫外線硬化性組成物RC-003に、化合物2を添加した系について、添加濃度をパラメータにとって、帯電防止性能(評価項目として表面抵抗値及び半減期)、撥水性(評価項目として接触角値)及び鉛筆硬度を調べた結果を示す。尚、表面抵抗値及び半減期の測定は、23℃、湿度50%RHの環境下で行い、接触角の測定は、20℃、湿度70%RHの環境下で、水を5マイクロリットル滴下して行った。

【0066】光重合開始剤は、予め組成物に添加されているので、新たな添加は行わなかった。ポリカーボネート板上に10 $\mu$ m程度に均一塗布し、紫外線照射(1600mj/cm<sup>2</sup>)によって硬化させ、ハードコーティング膜を形成した。これによると、帯電防止性を示すパラメータの1つである表面抵抗値は、化合物2の添加量と共に、若干小さくなることが分かる。これはポリオキシエチレン鎖に起因している。

【0067】また、帯電防止性を示す半減期についても添加量と共に小さくなっていく傾向にあり、同様の理由であると考えられる。一方、撥水性に関しては、少量の添加でかなり接触角値が大きくなり、その効は顕著である。この場合においても、添加量が8重量部と多くなると、鉛筆硬度が2H未満となり、傷付き易くなることから、メタクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物の添加は、5重量部までが望ましい。

#### 【0068】

【発明の効果】以上説明したように、本発明にかかる特定の(メタ)アクリロイル及びポリオキシアルキレン変性ポリシロキサン化合物は、光ディスクのハードコーティング膜用の放射線硬化性組成物(主材料が特定の(メタ)アクリル系材料)への添加剤として使用する場合、組成物の主材料と相溶性を有すると共に、主材料と共重合により固定化が可能なアクリロイル基またはメタクリ

10

20

30

40

50

ロイル基を含有し、更に、撥水性を有するメチルシロキサン成分を含有しているので、本発明にかかる化合物を添加した放射線硬化性組成物を使用して、光ディスク等のハードコーティング膜を形成した場合、透明性、撥水性、硬度性に優れ、しかも、これらの性能を長期間に亘って保持することができる膜とすることができる。

【0069】また、本発明にかかる化合物は、潤滑性を併せ持っているため、ハードコーティング膜上のゴミを拭き取っても傷付きが防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の化合物1にかかる生成化合物のNMRスペクトル図

【図2】 同上の生成化合物のIRスペクトル図

\* 【図3】 化合物1にかかる原料化合物のNMRスペクトル図

【図4】 同上の原料化合物のIRスペクトル図

【図5】 化合物1～8の反応条件及びその構成を示す図

【図6】 化合物9～13の反応条件及びその構成を示す図

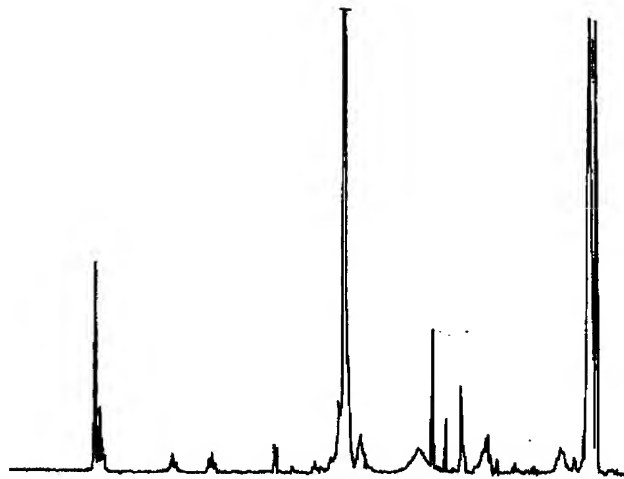
【図7】 化合物1～13の相溶性を示す図

【図8】 放射線硬化性組成物の撥水性を示す図

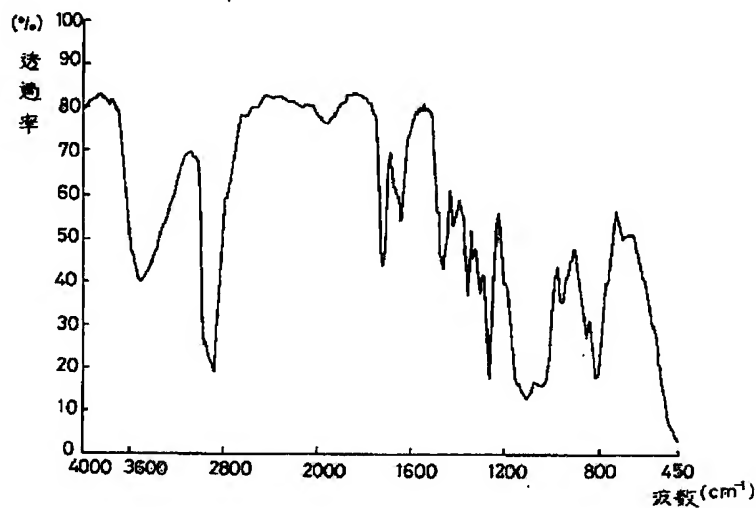
10 【図9】 撥水性及び硬度に対する化合物2の濃度依存性を示す図

\* 【図10】 組成物の主材料を市販品にした場合の帯電性等に対する化合物2の濃度依存性を示す図

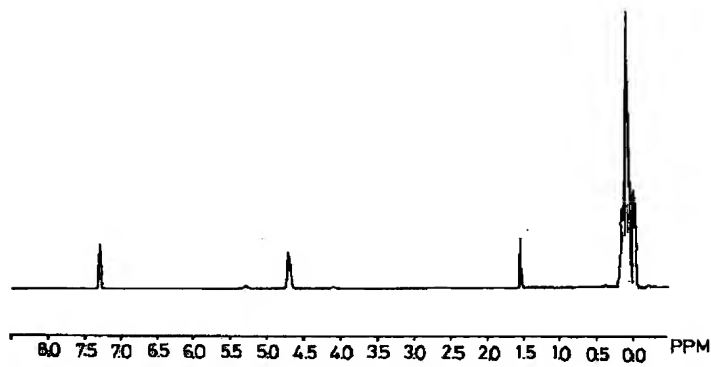
【図1】



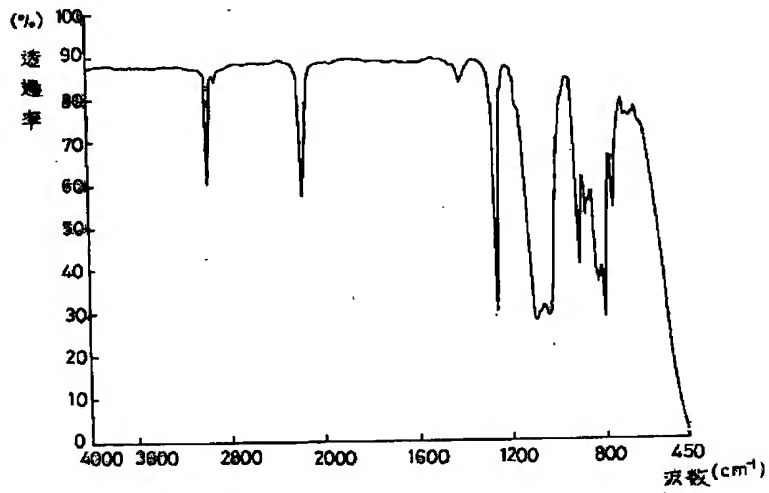
【図2】



【図3】



【図4】



【図7】

|     |       | アクリル系材料 |          |          |       |        |
|-----|-------|---------|----------|----------|-------|--------|
|     |       | FMPTA   | FMPTA-PO | FMPTA-EO | PEtHA | DPEtHA |
| 実施例 | 化合物1  | ○       | ○        | ○        | ○     | ○      |
|     | 化合物2  | ○       | ○        | ○        | ○     | ○      |
|     | 化合物3  | ○       | ○        | ○        | ○     | ○      |
|     | 化合物4  | ○       | ○        | ○        | ○     | ○      |
|     | 化合物5  | ○       | ○        | ○        | ○     | ○      |
|     | 化合物6  | ○       | ○        | ○        | ○     | ○      |
|     | 化合物7  | ○       | ○        | ○        | ○     | ○      |
|     | 化合物8  | ○       | ○        | ○        | ○     | ○      |
|     | 化合物9  | △       | ○        | △        | ×     | ×      |
| 比較例 | 化合物10 | ○       | ○        | ○        | ○     | ○      |
|     | 化合物11 | △       | ○        | △        | ×     | ×      |
|     | 化合物12 | ○       | ○        | ○        | ○     | ○      |
|     | 化合物13 | ×       | △        | ×        | ×     | ×      |



【図8】

|       | アクリル系材料 |          |          |       |        |
|-------|---------|----------|----------|-------|--------|
|       | TMPTA   | TMPTA-PO | TMPTA-EO | PETTA | DPETHA |
| 化合物1  | 76      | 80       | 73       | 75    | 78     |
| 化合物2  | 94      | 93       | 91       | 91    | 91     |
| 化合物3  | 72      | 75       | 71       | 70    | 72     |
| 化合物4  | 70      | 72       | 70       | 70    | 72     |
| 化合物5  | 81      | 85       | 79       | 79    | 80     |
| 化合物6  | 72      | 75       | 70       | 71    | 74     |
| 化合物7  | 80      | 84       | 77       | 78    | 80     |
| 化合物8  | 74      | 79       | 72       | 73    | 75     |
| 化合物10 | 67      | 69       | 65       | 65    | 68     |
| 化合物12 | 65      | 68       | 63       | 62    | 65     |
| 添加なし  | 48      | 60       | 45       | 44    | 47     |

【図9】

| 化合物2<br>添加量<br>(重量部) | アクリル系材料 |         |       |      |
|----------------------|---------|---------|-------|------|
|                      | TMPTA   |         | PETTA |      |
|                      | 接触角     | 鉛筆硬度    | 接触角   | 鉛筆硬度 |
| 0                    | 48      | 4 H     | 44    | 5 H  |
| 0.05                 | 73      | 4 H     | 70    | 5 H  |
| 0.1                  | 85      | 4 H     | 84    | 5 H  |
| 0.5                  | 92      | 4 H     | 89    | 5 H  |
| 1                    | 94      | 4 H     | 91    | 4 H  |
| 2                    | 93      | 3 H     | 90    | 4 H  |
| 5                    | 93      | 2 H     | 90    | 3 H  |
| 8                    | 91      | H ~ 2 H | 90    | 2 H  |

【図10】

| 化合物2添加量<br>(重量部) | 表面抵抗値<br>( $\Omega/\square$ ) | 半減期<br>(秒) | 接触角<br>( $^{\circ}$ ) | 鉛筆硬度 |
|------------------|-------------------------------|------------|-----------------------|------|
| 0                | 3.79E+13                      | 54.1       | 60                    | 2 H  |
| 0.5              | 3.72E+13                      | 49.8       | 91                    | 2 H  |
| 1                | 3.63E+13                      | 44.7       | 91                    | 2 H  |
| 2                | 3.31E+13                      | 41.2       | 91                    | 2 H  |
| 5                | 2.78E+13                      | 38.2       | 91                    | 2 H  |
| 8                | 2.24E+13                      | 35.4       | 90                    | H    |

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 序内整理番号   | F I | 技術表示箇所 |
|----------------------------|-------|----------|-----|--------|
| C 0 8 K 5/17               |       |          |     |        |
| C 0 8 L 83/10              | L R T | 8319-4 J |     |        |
| G 1 1 B 7/24               | 5 3 6 | 7215-5D  |     |        |